

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ ПАССИВАЦИИ И АНОДНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НА ЖЕЛЕЗНЫХ И СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А. РАУШЕР, Й. ХОРВАТ и Ф. МАРТА

Кафедра Общей и Физической Химии Университета им. Аттилы Йожефа,  
Сегед

*(Поступило в редакцию 10 мая 1972 г.)*

Циклическим гальваностатическим и потенциостатическим методом исследована взаимосвязь между пассивацией железа и стали и ингибцией анодного растворения этих металлов при различных условиях испытаний, в водных электролитических растворах, содержащих и не содержащих сероводород. На основании диаграмм потенциал-время, снятых циклическим гальваностатическим методом можно установить, что с увеличением значения pH способность пассивации исследованных металлов возрастает. Результаты, полученные при анодной поляризации электродов, изготовленных из нержавеющей сталей (Cr-Ni и Cr-Ni-Mo), а также из чистого железа (Johnson, Matthey Ltd.) и углеродистой стали (A-42) указывают на наличие двух различных по характеру типов пассивации.

Как известно, существует два направления в теории пассивации. Первое направление основалось на том предположении, что торможение реакции растворения металла наступает в результате образования на его поверхности фазовой окисной плёнки, тормозящей проникновение агрессивных компонентов раствора к металлической поверхности [1—10]. В рамках второго направления обычно предполагается, что пассивация является результатом образования на металлической поверхности адсорбционных слоев кислорода или кислородсодержащих соединений [11—19].

В последнее время делаются попытки объединить оба направления [20—22], а также явление кислородной пассивации металлов всё более связывается с рядом других электрохимических явлений [15, 23]. Однако имеющиеся литературные данные не дают пока возможности определить величину и характер пассивации.

В настоящей работе показано, что из анализа диаграмм потенциал — время, снятых циклическим гальваностатическим методом, можно получить информацию о характере пассивации.

Методика исследования была описана в предыдущих работах [24, 25]. Потенциалы указаны по отношению к нормальному водородному электроду.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунке 1. показана характерная форма диаграмм „электродный потенциал — время”, снятых в случае нержавеющей стали в слабокислых, а также в нейтральных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , циклическим гальваностатическим методом, при плотности анодного поляризующего тока порядка нескольких  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Видно, что электродный потенциал

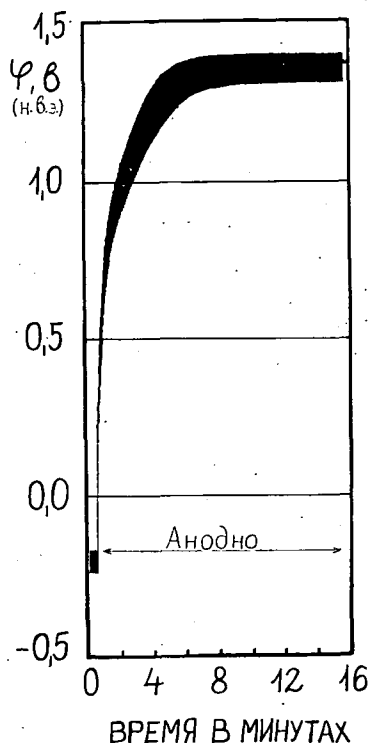


Рис. 1. Изменение потенциала нержавеющей стали [Cr (14.8) — Ni (13.1) — Mo (1.93) %] во времени при поляризации с помощью циклического гальваностатического метода. Состав раствора:  $0.5N \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 7$ ) Плотность поляризационного тока:  $2 \cdot 10^{-2} \text{MA}/\text{cm}^2$ .

постепенно возрастает до области потенциала, соответствующей выделению кислорода, без появления характерной для начала новой электродной реакции ступени. При повышении интенсивности поляризующего тока электродный потенциал значительно быстрее достигает значений потенциала, соответствующих выделению кислорода, при которых электрод становится индифферентным. При этих же условиях испытаний на кривых „электродный потенциал — плотность тока”, полученных потенциостатическим методом, не наблюдалась часть кривой, характерная для активного растворения металла и не наблюдался потенциал пассивации  $E_p$  [25].

В соответствии с предположениями Колотыркина [16, 17], Улига [18, 19], и других авторов [11—15] в этом случае представляется реальным приписывать пассивацию кислороду, связанному на поверхности металла хемосорбцией ( $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

В случае углеродистой стали и чистого железа диаграммы „потенциал — время”, снятые циклическим гальваностатическим поляризационным методом, показывали весьма разные кривые в зависимости от значения  $\text{pH}$ , от плотности поляризующего тока, от присутствующих в растворе анионов и от состояния поверхности металла. Если  $\text{pH}$  был больше 10-ти, то получены диаграммы (рис. 2), похожие на диаграммы, снятые при нержавеющей сталях. Однако в этом случае можно заметить короткую, немного расплывчатую ступень, которую можно идентифицировать на основании диаграмм Pourbaix бинарной системы железо-вода [26], при данном значении  $\text{pH}$ , равновесным потенциалом преобразования  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . После этой ступени электродный потенциал быстро возрастает в направлении транспассивной области. На поляризационной диаграмме, полученной потенциостатическим методом при таких же условиях испытаний заметен переход из активной в пассивную область [27].

По мнению авторов в данном случае образование пассивного состояния

и появление ступени на кривой можно объяснить следующим образом. Количество хемосорбционного кислорода на поверхности металла постепенно растёт с изменением электродного потенциала в положительную сторону. Когда количество хемосорбционного кислорода в поверхностном сорбционном комплексе металл-кислород становится равным количеству, необходимому для образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — по крайней мере в нескольких активных точках на поверхности — тогда на кривой „электродный потенциал-время” появляется сту-

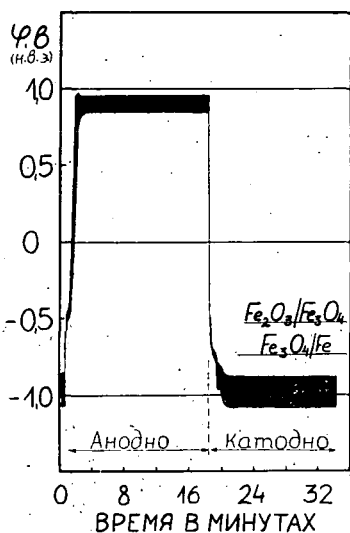


Рис. 2. Изменение потенциала чистого железа во времени при циклической гальваностатической поляризации. Состав раствора:  $0.5N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.1N \text{ NaOH}$  ( $\text{pH} \approx 13$ ), Плотность тока:  $1 \text{ MA/cm}^2$

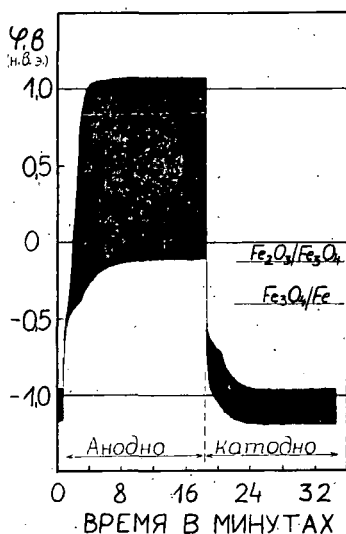


Рис. 3. Изменение потенциала железа во времени при циклической гальваностатической поляризации. Состав раствора:  $0.5N \text{ Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 7$ ). Плотность тока:  $1 \text{ MA/cm}^2$

пень, характерная для начала образования окиси данного состава. Однако если скорость хемосорбции кислорода больше, чем скорость образования данной окиси, то поверхностный комплекс обогащается кислородом и валентность железа — как утверждают NAGAYAMA и SONEN [10] — постепенно возрастает с одновременным изменением образующегося в периоде прерыва тока стационарного потенциала в положительную сторону.

В интервале  $\text{pH}$  от 4 до 9 поляризационные диаграммы указывают на пассивацию, отличную от предыдущих по характеру. Если поляризующий ток был достаточно высоким, чтобы повысить потенциал поверхности железа или стали до равновесного потенциала преобразования  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то в некоторых случаях на диаграмме „потенциал-время” долго сохранялась характерная для этого преобразования ступень (рис. 3). Предполагается связь между этим явлением и образованием пассивирующего поверхностного фазового слоя,

состоящего из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Однако пассивное состояние, характеризующееся диаграммой „потенциал-время”, показанной на рисунке 3, можно было определить только при некоторых условиях испытаний и с трудной воспроизводимостью, ибо в зависимости от применяемой плотности поляризующего тока и от физического состояния поверхности после различных периодов времени в большинстве случаев наблюдался облом пассивной плёнки (рис. 4). При обломе наблюдалось мгновенное изменение поляризационного потенциала

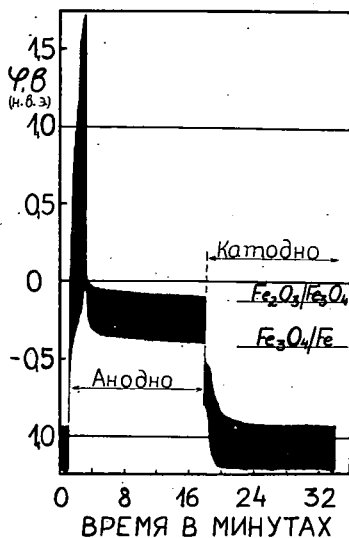


Рис. 4. Изменение потенциала железа во времени при поляризации с помощью циклического гальваностатического метода. Состав раствора:  $0.5N \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 7$ ). Плотность тока:  $16 \text{ MA/cm}^2$ .

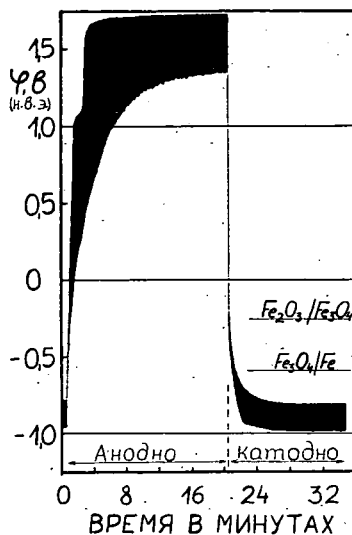


Рис. 5. Изменение потенциала железа во времени при поляризации с помощью циклического гальваностатического метода. Состав раствора:  $0.5N \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M ДЦГА}$  в растворе метилового спирта ( $\text{pH} \approx 10$ ). Плотность тока:  $1 \text{ MA/cm}^2$ .

в отрицательную сторону, а также изменение стационарного потенциала преобразования  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  до потенциала, идентичного преобразованию  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Можно установить связь между этим явлением и явлениями старения, перекристаллизации а также самовосстановительного растворения пассивирующего фазового слоя. В присутствии окислителя, например ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , это последнее пассивное состояние может долго сохраняться. Это объясняется тем, что скорость образования смешанного окисного слоя, состоящего из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [28], больше скорости растворения железа, а также и образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Из всего вышесказанного следует, что в образовании и сохранении пассивного состояния решающую роль играет отношение скорости растворения

окиси к скорости возмещения кислорода и его хемосорбции. Если замедлить скорость образования  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с помощью адсорбции органических ингибиторов, то с изменением потенциала в положительную сторону рост количества кислорода, связанного на поверхности металла хемосорбцией, даже в случае чистого железа и углеродистой стали приводит к пассивации, характерной для нержавеющей сталей.

Это предположение полностью подтверждается диаграммой „потенциал-время”, показанной на рисунке 5, снятой железным электродом в присутствии ингибитора дициклогексиламина (ДЦГА). На основании проведенных потенциостатических измерений можно установить, что под влиянием ингибитора область активного растворения металла сужается, но измеренные в пассивной области значения тока больше по величине [27]. Можно предполагать, что в этом случае свободная электронная пара атома азота в амине создаёт хемосорбционную связь с поверхностью металла, на которой образуется таким образом смешанная amino-кислородная хемосорбционная плёнка.

В водных электролитических растворах, содержащих сероводород, железо и углеродистая сталь только в такой области потенциала становились пассивными, которая соответствовала окислению сульфидов железа на равновесной диаграмме потенциал/рН тройной системы железо-сера-вода [27]. Циклическим гальваностатическим поляризационным методом в присутствии сероводорода этого значения потенциала, и таким образом, и пассивного состояния не могли достичь. В то же время из показанной на рисунке 6. диаграммы „потенциал-время” можно сделать вывод, что в присутствии ингибитора дициклогексиламина пассивное состояние может создаваться вследствие образования фазового слоя. В области активного растворения металла между анионом гидросульфида и катионом дициклогексиламина — что предполагали Йофа [29—31] и Хакерман [32] также — существует синергетическое взаимодействие, вследствие чего перенапряжение растворения металла в значительной мере возрастает. Это даёт возможность достичь окислительного потенциала сульфидов. Таким образом — по предположению авторов — пассивирующий фазовый слой состоит из поверхностных комплексов, образованных вследствие синергетического действия, и отчасти из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образованной при окислении сульфидов.

В итоге можно установить, что если задержан выход ионов металла из решётки из-за присутствия в металлической фазе легирующих компонентов в случае нержавеющей стали, из-за хемосорбции молекул ингибитора в случае железа и углеродистой стали, то скорость роста количества хемосорбционного

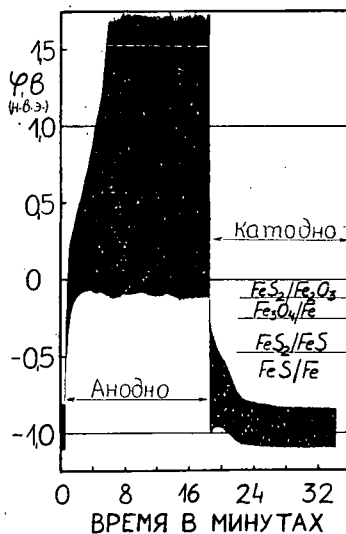


Рис. 6. Изменение потенциала железа во времени при циклической гальваностатической поляризации. Состав раствора: 0.5N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$  нас. + 0.01 M ДЦГА ( $\text{pH} \approx 6$ ). Плотность тока: 1  $\text{MA}/\text{cm}^2$

кислорода, зависящая от электродного потенциала, больше, чем скорость образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этом случае при анодной поляризации ступени, характерные для начала образования этих окисей, появляются только расплывчато или вообще не появляются, и электрод, который пассивным стал, оказывается индифферентным по поведению. Когда скорость выхода ионов металла из решётки, а также скорость образования окисей больше, чем скорость хемосорбции кислорода, тогда при благоприятных условиях образуется пассивирующий фазовый слой, менее защитный, чем предыдущий, и склонный к облому.

Пассивация такого рода может происходить и в присутствии сероводорода как результат синергетического действия ионов гидросульфида и дициклогексиламина.

Два вышеуказанных типа пассивации возможно хорошо определить циклическим гальваностатическим поляризационным методом. В случае применения потенциостатического поляризационного метода различие в характере пассивации не наблюдается, изменение наблюдается только в величине активной и пассивной областей и соответствующих этим областям плотностях тока.

#### Литература

- [1] *Franck, U. F.*: Z. f. Naturwiss. **4a**, 378 (1949).
- [2] *Bonhoeffer, K. F., K. J. Vetter*: Z. phys. Chem. **196**, 127 (1950).
- [3] *Bonhoeffer, K. F., U. F. Franck*: Z. Elektrochem. **55**, 180 (1951).
- [4] *Vetter, K. J.*: Z. Elektrochem. **55**, 274, 675 (1951); **56**, 106 (1952); **58**, 230 (1954); **59**, 67 (1955); **62**, 642 (1958).
- [5] *Franck, U. F., K. Weil*: Z. Elektrochem. **56**, 314 (1952).
- [6] *Weil, K., K. F. Bonhoeffer*: Z. Phys. Chem. **4**, 175 (1955).
- [7] *Göhr, H., E. Lange*: Naturwiss. **43**, 12 (1956).
- [8] *Evans, U. R.*: Z. Elektrochem. **62**, 619 (1958).
- [9] *Cohen, M.*: Can. J. Chem. **37**, 286 (1959).
- [10] *Nagayama, M., M. Cohen*: J. Electrochem. Soc. **109**, 781 (1962); **110**, 670 (1963).
- [11] *Эршлер, Б. В.*: ДАН СССР **37**, 258, 262 (1942).
- [12] *Кабанов, Б. Н., Д. И. Лейкус*: ЖФХ **22**, 995 (1946); ДАН СССР **58**, 1685 (1947).
- [13] *Ванюкова, Л. В., Б. Н. Кабанов*: ДАН СССР **59**, 917 (1948).
- [14] *Лосев, В. В., Б. Н. Кабанов*: ЖФХ **28**, 824, 914 (1954).
- [15] *Кабанов, Б. Н.*: Электрохимия металлов и адсорбция. Изд. Наука Москва, (1966).
- [16] *Kolotyrkin, Ya. M.*: Z. Elektrochem. **62**, 664 (1958).
- [17] *Kolotyrkin, Ya. M.*: J. Elektrochem. Soc. **108**, 209 (1961).
- [18] *Uhlig, H. H., S. Lord*: J. Electrochem. Soc. **100**, 216 (1953).
- [19] *Uhlig, H. H.*: Z. Electrochem. **62**, 626 (1958).
- [20] *Frankenthal, R. P.*: J. Electrochem. Soc., **114**, 542 (1967); **116**, 580, 1646 (1969).
- [21] *Novakovsky, V. M.*: Electrochim. Acta **10**, 353 (1965).
- [22] *Hackerman, N.*: Z. Elektrochem. **62**, 632 (1958).
- [23] *Keh-Chi, Tsai, N. Hackerman*: J. Electrochem. Soc. **118**, 28 (1971).
- [24] *Horváth, J., L. Hackl*: Corros. Sci. **5**, 525 (1965).
- [25] *Horváth, J., A. Rauscher, L. Hackl, F. Márta*: 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara, N. S.,—Sez. V., 851 (1971).
- [26] *Pourbaix, M.*: Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Ganthier-Villars, Paris (1963).
- [27] *Rauscher, A., L. Hackl, J. Horváth, F. Márta*: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 133 (1969).
- [28] *Cohen, M., A. F. Beck*: Z. Elektrochem. **62**, 696 (1958).
- [29] *Jofa, Z. A., G. N. Tomasova*: Corrosion **19**, 12 t (1963).
- [30] *Jofa, Z. A., V. V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba*: Electrochim. Acta **9**, 1945 (1964).
- [31] *Jofa, Z. A.*: Comptes Rendus du 2-ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Annali Univ. Ferrara, N. S.,—Sez. V., Suppl. 4, 93 (1966).
- [32] *Hackerman, N., E. S. Snavely, J. S. Payne*: J. Electrochem. Soc. **113**, 677 (1966).

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE CORRELATION BETWEEN  
PASSIVATION AND INHIBITION OF THE DISSOLUTION OF IRON  
AND STEEL ELECTRODES*A. Rauscher, J. Horváth, and F. Márta*

Experiments were carried out by using intermittent galvanostatic and potentiostatic polarization method to investigate the correlation between the passivation of iron and steel and the inhibition of their anodic dissolution in aqueous solutions under various experimental conditions, in the presence and absence of hydrogen sulfide.

On the basis of potential-time diagrams obtained by intermittent galvanostatic polarization, it can be established that the tendency for passivation of iron and steel electrodes increases with increasing pH. Experimental results obtained by anodic polarization of electrodes made of stainless steel, pure iron and carbon steel refer to passivation of two different characters.